

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-048951

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl. C09D183/16
C03C 17/30

(21)Application number : 07-222643 (71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 08.08.1995 (72)Inventor : ISHIKAWA TOMONORI
NAGAHARA TATSURO

(54) COLORED COATING COMPOSITION, AND COLORED GLASS AND ITS PRODUCTION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colored coating compsn. which can be converted by a simple process at a low temp. into a colored silica-base ceramic film capable of being colored deep even when it is thin and to produce a colored glass from the compsn.

SOLUTION: This compsn. mainly comprises a (modified) polysilazane, an inorg. or org. colorant, and their solvent or dispersion medium. This colored glass comprises glass and a colored coating film formed thereon by applying the compsn. and converting it into a ceramic. In this production process, the compsn. is applied to glass and converted into a ceramic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-48951

(43)公開日 平成9年(1997)2月18日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 D 183/16
C 0 3 C 17/30

識別記号 PMM
府内整理番号

F I
C 0 9 D 183/16
C 0 3 C 17/30

技術表示箇所
P MM
A

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平7-222643

(22)出願日 平成7年(1995)8月8日

(71)出願人 390022998
東燃株式会社
東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(72)発明者 石川 智規
東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号 東
燃株式会社内
(72)発明者 長原 達郎
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内
(74)代理人 弁理士 河備 健二 (外2名)

(54)【発明の名称】 着色コーティング用組成物及びそれを用いた着色ガラスとその製造方法

(57)【要約】

【課題】 簡単な工程で且つ低温で、しかも薄膜でも濃色の発色が可能な着色シリカ質セラミックス膜に転化し得る着色コーティング用組成物、該組成物を用いた着色ガラス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリシラザン(変性物)と無機若しくは有機着色剤及びその溶媒若しくは分散媒を主成分とした着色コーティング用組成物、該組成物をガラスに塗布しセラミックス化した着色コーティング被膜とガラスとかなる着色ガラス及び該組成物をガラスに塗布し、セラミックス化する着色ガラスの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシラザン若しくはその変性物と無機若しくは有機着色剤及びその溶媒若しくは分散媒とを主成分とすることを特徴とする着色コーティング用組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物をガラスに塗布し、これをセラミックス化した着色セラミックス被膜とガラスとからなることを特徴とする着色ガラス。

【請求項3】 請求項1記載の組成物をガラスに塗布し、これをセラミックス化することを特徴とする着色ガラスの製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、着色コーティング用組成物及びそれを用いた着色ガラスとその製造方法に関する、詳しくはポリシラザンを含有する着色コーティング用組成物及び該組成物をガラスに塗布しセラミックス化してなる着色ガラスとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガラス、セラミックス、プラスチック、金属等の材料分野において、着色処理技術は極めて重要な基本技術の一つであり、情報表示、カラーフィルター、ミラー等の光学部品や自動車用ランプ（ヘッドライト及びフォグラランプバルブの黄色化、ブレーキランプの赤色化、フラッシュランプの黄色若しくはアンバー色化等）、こたつ用の赤外線ランプ（赤色、黄色）、装飾用ガラス、自動車用ないし建材用ガラス（ブロンズ系、グレー系、ブルー系、グリーン系等）などに広く使用されている。特に、厳しい高温、摩耗、腐蝕等の環境下におかれる部品には、耐熱性基体（例えばガラス、金属）上に無機着色剤含有セラミックスをコーティングする技術が採用されている。

【0003】例えばガラスを着色する場合においては、①溶融状態でガラスに金属イオンを注入して発色させ、バルク状の発色ガラスを得るか、②融点以上の温度で着色低融点ガラスをガラス上にコーティングするか、あるいは③低温化のためにガラス質ではなくアクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂類を着色し、それをガラス上にコーティングし凝似着色ガラスを得るというような方法がとられてきた。従って、①及び②の方法では焼成温度が高いという欠点があり、また③の方法では得られる製品の耐環境性が劣るという欠点がある。

【0004】そこで、二酸化珪素の過飽和状態となった珪化水素酸水溶液に有機着色剤を添加した処理液を、基体（ガラス）と接触させる方法や、該処理液を粉粒体と接触させてシリカ被覆粉粒体を得、これを透明な分散媒中に分散した後、基体上に塗布してなる着色被覆物

（特開平4-91171号公報）が提案されている。ただ、この方法は、該公報に述べられているように、前記処理液を単に基体と接触させた場合では、カラーフィル

ターなどの着色度の濃い用途では厚い膜厚が必要となり、膜形成に長時間を要するので、前記処理液を粉粒体と接触させて粉粒体上に着色シリカ被覆を形成させ、それを透明な分散媒中に分散させた処理液を基体と接触させるという複雑な工程を必要とするという難点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の実状に鑑みてなされたものであって、簡単な工程で且つ低温で、しかも薄膜でも濃色の発色が可能な着色シリカ質セラミックス膜に転化し得る着色コーティング用組成物、該組成物を用いた着色ガラス及びその製造方法を提供することを、その目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、第一に、ポリシラザン若しくはその変性物と無機若しくは有機着色剤及びその溶媒若しくは分散媒とを主成分とすることを特徴とする着色コーティング用組成物が提供される。第二に、前記第一に記載の組成物をガラスに塗布し、これをセラミックス化した着色セラミックス被覆とガラスとからなることを特徴とする着色ガラスが提供される。第三に、前記第一に記載の組成物をガラスに塗布し、これをセラミックス化することを特徴とする着色ガラスの製造方法が提供される。

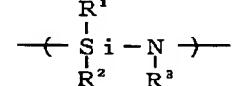
【0007】本発明の着色コーティング用組成物は、シリカ質セラミックス形成成分としてポリシラザン若しくはその変性物を含有したものとしたことから、簡単な工程で且つ低温でしかも薄膜でも濃色の発色が可能な、着色シリカ質セラミックス膜を基体（ガラス）上に形成し得るものとなる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の着色コーティング用組成物は、ポリシラザン若しくはその変性物と無機若しくは有機着色剤及びその溶媒若しくは分散剤とを主成分とする、すなわちセラミックス形成成分としてポリシラザン若しくはその変性物を含有することを特徴とする。本発明で使用されるポリシラザン及びその変性物は、主として下記一般式

（I）

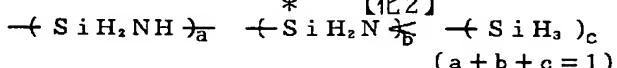
【化1】



（式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、若しくはこれらの基以外でフルオロアルキル基等のケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。但し、R¹、R²及びR³の少なくとも1つは水素原子である。）で表される構造単位からなる骨格を有する数平均

分子量が約100～50,000のポリシラザン又はこれに金属等を添加して変性したポリシラザンである。

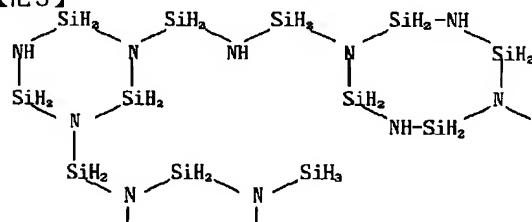
【0009】すなわち、本発明で用いるポリシラザンは、分子内に少なくともSi-H結合、あるいはN-H結合を有するポリシラザンであればよく、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。用いるポリシラザンには、鎖状、環状、あるいは架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。



の化学式で表すことができる。

【0011】ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を示すと下記の如くである。

【化3】



【0012】一般式(I)でR¹及びR²に水素原子、R³にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. SeyfertらPolym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が—(SiH₂NCH₃)—の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。

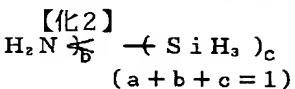
【0013】一般式(I)でR¹及びR²に水素原子、R³に有機基を有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造法は、D. SeyfertらPolym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)、特開昭61-89230号公報に報告されている。これら方法により得られるポリシラザンには、—(R²SiHNH)—を繰り返し単位として、主として重合度が3～5の環状構造を有するものや(R³SiHNH)_n[(R²SiH)_{1.5}N]_{1-x}(0.4<x<1)の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

【0014】一般式(I)でR¹に水素原子、R²、R³に有機基を有するポリシラザン、またR¹及びR²に有機基、R³に水素原子を有するものは—(R¹R²SiN R³)—を繰り返し単位として、主に重合度が3～5の環状構造を有している。

【0015】次に、用いるポリシラザンの内、一般式(I)以外のものの代表例を挙げる。ポリオルガノ(ヒ

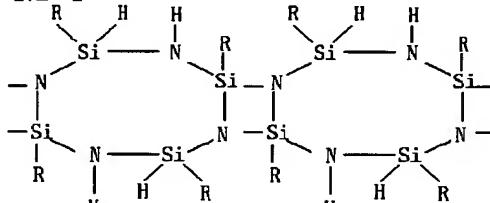
* 【0010】用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。一般式(I)でR¹、R²及びR³に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造方法は例えば特開昭60-145903号公報、D. SeyfertらCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、

10 基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、



ドロ)シラザンの中には、D. SeyfertらCommunication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を示すと下記の如くである。

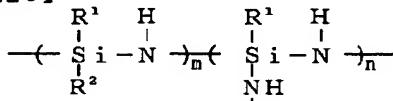
【化4】



R = CH₃

【0016】また、特開昭49-69717号公報に報告されている様なR¹SiX₃(X:ハロゲン)のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザンR¹Si(NH)_n、あるいはR¹SiX₃及びR²SiX₂の共アンモニア分解によって得られる下記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【化5】



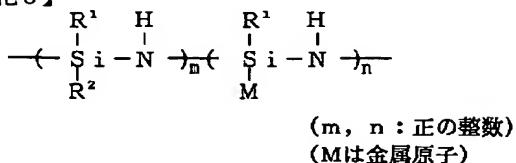
(m, n: 正の整数)

【0017】用いるポリシラザンは、上記の如く一般式(I)で表される単位からなる主骨格を有するが、一般式(I)表される単位は、上記にも明らかな如く環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端はR¹、R²、R³と同様の基又は水素原子であることができる。

【0018】また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造(式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしてもよい)のように金属原子を含むポリメタロシ

ラザンも出発材料として用いることができる。

【化6】



【0019】その他、特開昭62-195024号公報に報告されているような繰り返し単位が[(SiH₂)_n(NH)_r]及び[(SiH₂)_nO]（これら式中、n、m、rはそれぞれ1、2又は3である）で表されるポリシロキサザン、特開平2-84437号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭63-81122号、同63-191832号、特開平2-77427号各公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平1-138108号、同1-138107号、同1-203429号、同1-203430号、同4-63833号、同3-320167号各公報に報告されているような分子量を増加させたり（上記公報の前4者）、耐加水分解性を向上させた（後2者）、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平2-175726号、同5-86200号、同5-331293号、同3-31326号各公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合シラザン、特開平5-238827号公報、特願平4-272020号、同5-93275号、同5-214268号、同5-30750号、同5-338524号に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒的化合物を付加又は添加したプラスチックスやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0020】本発明では、更に、以下のような低温セラミックス化ポリシラザンを使用することができる。例えば、本願出願人による特願平4-39595号明細書に記載されているケイ素アルコキシド付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式

(I) で表されるポリシラザンと、下記一般式(IV)：
 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ (IV)
 (式中、R'は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数1～20個を有するアルキル基又はアリール基を表し、少なくとも1個のR'は上記アルキル基又はアリール基である)で表されるケイ素アルコキシドを加熱反応させて得られる、アルコキシド由来ケイ素/ポリシラザン由来ケイ素原子比が0.001～3の範囲内且つ数平均分子量が約200～50万のケイ素アルコキシド付加ポリシラザンである。

【0021】低温セラミックス化ポリシラザンの別の例として、本出願人による特開平6-122852号公報に記載されているグリシドール付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式(I)で表されるポリシラザンとグリシドールを反応させて得られる、グリシドール/ポリシラザン重量比が0.001～2の範囲内且つ数平均分子量が約200～50万のグリシドール付加ポリシラザンである。

【0022】低温セラミックス化ポリシラザンの更に別の例として、本願出願人による特願平5-35604号明細書に記載されているアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式(I)で表されるポリシラザンと、金属としてニッケル、白金、パラジウム又はアルミニウムを含むアセチルアセトナト錯体を反応させて得られる、アセチルアセトナト錯体/ポリシラザン重量比が0.000001~2の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万のアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンである。前記の金属を含むアセチルアセトナト錯体は、アセチルアセトン(2,4-ペンタジオン)から酸解離により生じた陰イオン acac^- が金属原子に配位した錯体であり、一般に式 $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_n\text{M}$ [式中、Mはn価の金属を表す]で表される。

【0023】低温セラミックス化ポリシラザンのまた別の例として、本願出願人による特願平5-93275号明細書に記載されている金属カルボン酸塩付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式(I)で表されるポリシラザンと、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム、アルミニウムの群から選択される少なくとも1種の金属を含む金属カルボン酸塩を反応させて得られる、金属カルボン酸塩//ポリシラザン重量比が0.000001~2の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万の金属カルボン酸塩付加ポリシラザンである。上記金属カルボン酸塩は、式(RCOO)_nM〔式中、Rは炭素原子数1~22個の脂肪族基又は脂環式基であり、Mは上記金属群から選択される少なくとも1種の金属を表し、そしてnは金属Mの原子価である〕で表される化合物である。上記金属カルボン酸塩は無水物であっても水和物であってもよい。また、金属カルボン酸塩/ポリシラザン重量比は好ましくは0.001~1、より好ましくは0.01~0.5である。金属カルボン酸塩付加ポリシラザンの調製については、上記特願平5-93275号明細書を参照されたい。

【0024】更に、本発明においては、前記一般式(I)で表される構成単位からなる主骨格を有するポリシラザン又はその変性物に、アミン類又は/及び酸類を添加した組成物を出発原料として用いることもできる。このアミン類/酸類添加ポリシラザンは低温且つ高速で

シリカ系セラミックスに転化し得るという利点を有する。添加されるアミン類としては、一般式 $R^6R^7R^8N$ （式中 $R^6 \sim R^8$ はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基又は水素原子を表す。）で表される第一、第二、第三アミン類の他に、ピリジン類やDBU、DBN等があり、また添加される酸類には、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸等の有機酸や塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸がある。なお、これらのアミン類又は／及び酸類は、後記するエステル系溶媒に原料ポリシラザンを溶解後、添加してもよい。

【0025】このようなポリシラザン又はその変性物は、液状のものはそのまま本発明の着色コーティング用組成物に供される。また、固体状のものは、通常は適当な溶剤、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）などのケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル、その他塩化メチメン、クロロホルム、テトラヒドロフラン（THF）、アミン類、ピリジンなどに溶解して、コーティング組成物に供される。

【0026】本発明の着色コーティング用組成物における着色剤としては、無機及び有機着色剤のいずれもが用いられ、要求される色調、耐色性等の点から任意のものが選択される。無機着色剤としては、例えば、酸化物系、クロム酸モリブデン酸系、硫化物セレン化物系、フェロシアン化物系、ケイ酸アルミ系、金属粉、カーボンなどが挙げられる。

【0027】また、有機着色剤としては、顔料、染料などがあり、その具体例としては、以下のようなものが挙げられる。

顔料：アゾ系、ピロロピロール系、アンスラキノン系、フタロシアニン系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、イソインドリノン系など。

染料：アゾ系、アンスラキノン系、ペリノン系、キノフタロン系、ニグロシン系など。

【0028】着色剤の溶媒若しくは分散媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、アミン類、ピリジンなど。なお、本発明の着色コーティング用組成物には、もちろん必要に応じて、形成色調に悪影響を与えない各種の添加剤、充填材を含めることができる。

【0029】また、本発明によれば、上記の着色コーティング用組成物をガラスに塗布し、これをセラミックス化した着色セラミックス被膜とガラスとからなる着色ガラス及びその製造方法が提供される。上記のコーティング用組成物をガラス基板に塗布し、セラミックス化す

ることは、該組成物をガラス基板に1回又は2回以上繰り返し塗布した後、焼成することによって達成される。

【0030】着色コーティング用組成物を塗布する基板としては、任意のガラスを使用することができるが、特に高温処理を加えられない強化ガラスの場合に、本発明は有利に適用される。また、着色コーティング用組成物の塗布手段としては、通常の塗布方法、例えば浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り等が用いられる。

【0031】このような方法で着色コーティング用組成物をガラス上に塗布し、充分乾燥させた後、加熱、焼成する。この焼成によって、ポリシラザンは架橋、縮合、あるいは焼成雰囲気によっては、酸化、加水分解して硬化し、強靭な被膜を形成する。上記焼成条件は、用いるポリシラザン又はコーティング用組成物によって異なる。昇温速度は特に限定しないが、0.5～10°C/分の緩やかな昇温速度が好ましい。好ましい焼成温度は室温～約250°Cである。焼成雰囲気は酸素中、空気中あるいは不活性ガス等のいずれであってもよいが、空气中がより好ましい。

【0032】上記の温度での熱処理によって、通常Si-O結合を主体とする強靭なセラミックス被膜の形成が可能である。ただ、使用するポリシラザン（変性物）の種類あるいは着色コーティング用組成物の組成によっては、上記温度での熱処理では、Si-O結合以外にSi-N、Si-H、N-H結合等が未だ存在するものが形成される場合がある。これは未だセラミックスへの転化が不完全であることを示す。このような場合には、次の方法を採用することによって、低温でセラミックスに完全に転化させることができる。

【0033】① 加圧飽和水蒸気雰囲中での熱処理
圧力は特に限定されるものではないが、1～3気圧が現実的に適当である。温度は室温以上で効果的であるが、室温～250°Cが好ましい。相対湿度は特に限定されないが、10%RH～100%RHが好ましい。熱処理時間は特に限定されるものではないが、10分～30日が現実的に適当である。加圧飽和水蒸気雰囲気中での熱処理により、ポリシラザン又はポリシラザンの変性物の酸化あるいは水蒸気との加水分解が進行し、上記のような低い焼成温度でSi-O結合を主体とする強靭なセラミックス被膜の形成が可能となる。

【0034】② 触媒を含有した蒸留水中に浸す。
触媒としては、酸、塩基が好ましく、その種類については特に限定されないが、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、n-ヘキシルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、グアニジン、ピグアニン、イミダゾール、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ-[2,2,2]-オク

タン等のアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ピリジン、アンモニア水等のアルカリ類；リン酸等の無機酸類；冰酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸のような低級モノカルボン酸、又はその無水物、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸のような低級ジカルボン酸又はその無水物、トリクロロ酢酸等の有機酸類；過塩素酸、塩酸、硝酸、硫酸、スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素及びその電子供与体との錯体、等； SnCl_4 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SbCl_3 、 TiCl_4 などのルイス酸及びその錯体等を使用することができる。触媒の含有割合としては0.01～50重量%、好ましくは1～10重量%である。保持温度としては、室温から沸点までの温度にわたって有効である。保持時間としては特に限定されるものではないが、10分～30日が現実的に適当である。

【0035】触媒を含有した蒸留水中に浸すことにより、ポリシラザン又はポリシラザン変性物の酸化あるいは水との加水分解が、触媒の存在により更に加速され、上記のような低い焼成温度で $\text{Si}-\text{O}$ 結合を主体とする強靭なセラミックス被膜の形成が可能となる。なお、上記の2つの方法を併用することも、セラミックス化には当然有効である。（触媒は酸、塩酸など限定されないが、特に塩酸が好ましい）

【0036】③ Pd^{2+} イオンを含む水溶液に浸漬する。

Pd^{2+} イオンの供給方法は特に限定されないが、例えば、酢酸パラジウム、アセチルアセトネートパラジウム、塩化パラジウム、水酸化パラジウム、ヨウ化パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウムなどのパラジウム化合物（パラジウム塩）を水に溶解したり、金属パラジウムを塩酸、硝酸などの酸水溶液に添加（溶解）したり、水溶液中で金属パラジウムに電圧を印加して Pd^{2+} イオンを溶出させるなどの方法を採用できる。また、パラジウム化合物を含むポリシラザンを水と接触させたり、金属パラジウムを含むポリシラザンを酸（一般に水溶液）と接触させるなどの方法でもよい。

【0037】 Pd^{2+} イオンの供給量は、シリカ（ SiO_2 ）組成に近いセラミックスを得るためにには、ポリシラザンの $\text{Si}-\text{H}$ 基及び $\text{Si}-\text{N}$ 基の総和の等モル以上が好ましい。但し、（イ）反応系内に CuCl_2 などの Pd^0 （0価パラジウム）の酸化触媒を添加した場合、あるいは（ロ）電気化学的に Pd^0 を酸化するなどの操作を行った場合には、 Pd^{2+} イオン量は上記より少なくとも同等の効果が得られる。しかし、 Pd^{2+} イオンは少量でもそれなりの効果が得られるので、上記の好ましい供給量に限定されるわけではない。従って、上記

（イ）、（ロ）の操作をしない場合で、ポリシラザンの $\text{Si}-\text{H}$ 基及び $\text{Si}-\text{N}$ 基の総和のモル数に対し一般的に1/100モル以上、好ましくは1/10モル以上、

そしてより好ましくは1モル以上、実用的には1/10モル以上の Pd^{2+} を供給する。 Pd の添加量が上記1/10モルの場合、便宜的にはポリシラザンの Si （ケイ素）のモル量の0.2倍すれば Pd の添加重量になる。

【0038】水の供給方法はポリシラザンを水中に浸漬する、水を霧化してポリシラザンに吹き付ける、ポリシラザンを水蒸気に暴露するなどによることができる。このとき、水に Pd^{2+} イオンを溶解しておくことができる。水の供給量は、シリカ（ SiO_2 ）組成に近いセラミックスを得るためにには、ポリシラザンの $\text{Si}-\text{H}$ 基及び $\text{Si}-\text{N}$ 基の総和と等モル以上が好ましい。通常の大過剰の水を用いる。

【0039】このポリシラザンのセラミックス化の反応条件として、 Pd^{2+} イオンを含む水溶液のpH、反応温度、反応圧力、反応雰囲気など特に限定されない。但し、反応温度としては必要に応じて加温するが、100°C以下の低温で十分に反応が進行する。例えば80°C以下、更には40°C以下でも可能である。このポリシラザンを Pd^{2+} イオンと水と接触させる方法によれば、低温下でシリカを主成分とするセラミックスが一般的に生成され、特にシリカコーティング膜の低温形成方法として適している。

【0040】本発明の着色コーティング組成物は、前記の光学部品、自動車ランプ、自動車用ないし建築用ガラス等の標準的な着色用途の他に、次のような機能的な用途に適用することができる。

- ・赤外線吸収；ナフタレン系の赤外線吸収色素を用いれば、若干青みがかった赤外線吸収ガラスのコーティングが可能になる。また、自動車や建材などに使用すれば、太陽光の熱線をガラスで遮断し省エネルギー効果が期待できる。

【0041】

- ・電磁波吸収；酸化鉄やカーボンブラックを色素として用いることにより、電磁波吸収ガラスのコーティングが可能になる。インテリジェントビルの機密情報漏洩防止の観点から注目されている分野であって、電磁波カットと共に直射日光を遮るために、省エネ効果を合わせ持つと言える。

【0042】実施例1

- ・フォトクロミック；スピロ系等のフォトクロミック色素を用いれば、太陽光の強さにより色調の変わるフォトクロミックガラスのコーティングが可能になる。自動車用、建材用のほか眼鏡等の小物のコーティングにも適用できる。

【0043】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらにより限定されるものではない。

【0044】実施例1

東燃（株）製ペルヒドロポリシラザンType-1（PHPS-1；数平均分子量900）の20%キシレン溶液10gにプロピオン酸パラジウム（II）【エヌ・イー

・ケムキット(株)製の0.5%キシレン溶液4gを添加し、更にキシレンを6g加え、大気中、20℃で3時間攪拌しながら反応を行った。更に濃縮して濃度20重量%の溶液を調製した(A液)。本溶液の数平均分子量はGPCにより測定したところ961であった。

【0043】モレキュラーシーブを入れて十分に脱水した後濾過したメタキシレンに、赤色としてジアゾ系染料を、青色としてフタロシアニン系染料を、黄色としてピラゾロン系染料を、各々5、10、15、20、25、30重量%溶解した着色キシレンを調整した(各々B液、C液、D液)。

【0044】A液とB液、A液とC液、A液とD液を重量比で1対1になるように混合し着色膜用コーティング液とした。得られたコート液を4インチ光学ガラスに2000rpmの回転速度で30秒間スピンドルコートし、その後150℃で1時間加熱して厚さ約1μm～2μmの膜を得た。

【0045】得られた着色ガラスについて、塗布膜の外観、耐擦傷性、鉛筆硬度及び耐退色性を下記の測定方法*

	色相	塗布膜の外観	耐擦傷性	テーバー摩耗試験前 ヘイズ値	テーバー摩耗試験後 ヘイズ値	鉛筆硬度	耐退色性	試験後 ポリラジカル着色ガラス 吸光度	試験後 着色樹脂 吸光度
ジアゾ系	赤	良好	○	0.2	1.5	9H	○	98%	70%
フタロシアニン系	青	良好	○	0.2	1.5	9H			
ピラゾロン系	黄	良好	○	0.1	1.5	9H			

註：テーバー摩耗試験後のヘイズ値1.5は、ガラスとして許容される値である。

【0047】実施例2

東燃(株)製ペルヒドロポリシラザンType-1(PHPS-1; 数平均分子量900)の20%キシレン溶液を調整し、これに無機顔料として酸化鉄微粒子を混合した。これを実施例1と同様に、4インチ光学ガラスに2000rpmの回転速度で30秒間スピンドルコートし、その後、200℃で1時間焼成して厚さ約1μm～2μmの膜を得た。これは、アンバー色の耐熱着色ガラスとなった。

【0048】

【発明の効果】本発明の着色コーティング用組成物は、シリカ質セラミックス形成成分としてポリシラザン若しくはその変性物を含有するものとしたことから、次のような卓越した効果を奏し、簡単な操作で高品質の着色ガラスを安価に得ることができる。

(イ) 250℃以下、焼成方法によっては100℃前後の温度で、且つ簡単な工程で、着色シリカ質セラミックス被膜を形成することができる。

(ロ) 低い温度でセラミックス被膜を形成できるため、基板となるガラスのゆがみが発生しない。

* 及び基準に従って評価した。それらの結果を表1に示す。

① 耐擦傷性

テスター産業(株)製AB-101テーバー摩耗試験機を使用して、テーバー摩耗試験(500g、1000回)を実施し、試験前のヘイズ値(疊り具合)と、試験後のヘイズ値を比較して耐擦傷性とした。なお、ヘイズ値は、日本電飾(株)製ヘイズメーターNDH300-Aを使用して測定した。

10 ② 耐退色性

サンシャインウェザーメータ促進耐候性試験100時間を行った。評価基準は、試験前と試験後の特定吸収波長の吸光度から判断する。吸光度は、試験前のガラスの吸光度を100%とした場合の、ポリシラザン着色ガラスと、アクリル樹脂に同色素を混入させた着色アクリル樹脂との、吸光度を比べた。

【0046】

【表1】

30 (ハ) 着色剤の溶融限界が高いため、薄膜でも鮮明且つ濃色の発色が可能である。

(ニ) 透明な基板に任意の色の被膜を形成できるため、バルクで色ガラスを製造しなくても、無色のガラスにコーティングで発色できる。従って、着色ガラスの製造上、溶融釜のコンタミネーションや色ガラスの在庫負担が無くなるといった利点が生じる。

(ホ) 樹脂被膜に比べ、非常に硬い、耐候性に優れた被覆が得られる。

(ヘ) 着色剤として有機染料を用いた場合には、発色性

40 が良く着色剤粒子の凝集が皆無である。通常有機染料は耐熱性に劣るためガラス質の膜の着色に使用することは困難であったが、本発明の組成物では低温でセラミックス被膜を形成することができるので、無機ガラスの有機染料による着色が可能になる。

(ト) 着色剤として無機顔料を用いた場合には、優れた耐熱性や遮蔽性を有するセラミックス被膜を形成することができるので、電球の着色やLCDカラーフィルターのブラックマトリックスに好適に適用できる。